

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.4.2004

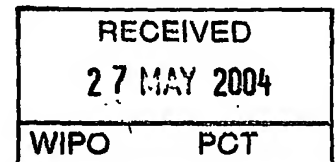
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月 7日

出願番号
Application Number: 特願2003-102481
[ST. 10/C]: [JP2003-102481]

出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

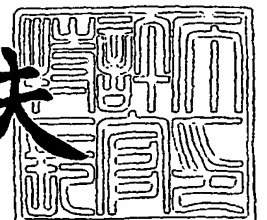


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0227

【提出日】 平成15年 4月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 29/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 荒木 康

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橋馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9907443

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶性Si層形成基板の製造方法、結晶性Si層形成基板及び結晶性Siデバイス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック基板上にアモルファスSi層を形成し、前記アモルファスSi層をレーザ照射により結晶化する結晶性Si層形成基板の製造方法において、前記レーザの発振波長の光に対する前記プラスチック基板の透過率が30～100%であることを特徴とする方法。

【請求項2】 請求項1に記載の結晶性Si層形成基板の製造方法において、前記アモルファスSi層の厚さが1～2000 nmであることを特徴とする方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の結晶性Si層形成基板の製造方法において、前記レーザの発振波長が140～450 nmであることを特徴とする方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法において、前記レーザがエキシマレーザであることを特徴とする方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法において、前記プラスチック基板が非晶性ポリオレフィン又はポリエーテルスルホンを含むことを特徴とする方法。

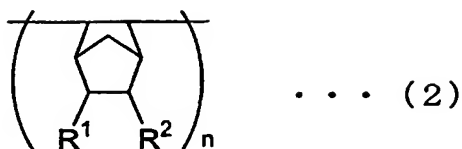
【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法において、前記プラスチック基板が、下記一般式(1)：

【化1】



又は下記一般式(2)：

【化 2】



(一般式(1)及び一般式(2)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、非極性基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基又はシリル基を表し、 n は1～100000の整数を表し、 R^1 及び R^2 は互いに連結して単環又は多環を形成していてもよい。ただし、単環を形成する場合は、非置換の飽和炭化水素5員環を含まない。)で表される多環式重合体を含むことを特徴とする方法。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかの方法で製造された結晶性Si層形成基板。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の結晶性Si層形成基板において、前記プラスチック基板の少なくとも片面に厚さ10 nm～10 μ mの絶縁薄膜を有することを特徴とする結晶性Si層形成基板。

【請求項 9】 請求項 7 又は 8 に記載の結晶性Si層形成基板を用いた結晶性Siデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は結晶性Si層形成基板の製造方法、その方法により製造されたSi層形成基板、及びSi層形成基板を有する結晶性Siデバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ガラス板上に形成したアモルファスSi層をエキシマレーザ照射や固体レーザ照射により結晶化し、得られた結晶性Siを用いる結晶性Siデバイスの性能が飛躍的に向上している。例えばこの結晶性Siを用い、特に液晶ディスプレイを中心としてその周辺駆動回路を形成し、画素中に1ビットSRAMを組み込むことが可

能となっている。さらに、ガラス板上に形成したアモルファスSi層の厚さ、レーザエネルギー、レーザ照射のオーバーラップ度合い等の条件を最適化することにより、高性能結晶性Siデバイスを作製することが可能となっている。

【0003】

一方、プラスチックフィルム上に結晶性Siを形成することは、AM-LCD '02等で発表されているようにPESフィルム上にSiO₂を0.5 μ m以上の厚さで形成し、エキシマレーザを照射することにより可能になっている。しかしながら、結晶性を高めるためにオーバーラップ周波数99%のような条件により、ガラス板上と同様のレーザ周波数で照射すると基板が損傷する 경우가ほとんどである。そのため、レーザ周波数を落して照射すると生産効率が大幅に低下し、生産がコスト的に見合わないという問題が生じる。

【0004】

【特許文献1】

特開平11-330484号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、生産効率が高く、かつ高性能の結晶性Si形成プラスチック基板及びそれを用いた結晶性Siデバイスを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、プラスチック基板上に形成したアモルファスSi層にレーザを照射して結晶化する場合、高性能結晶性Siデバイスに用いるアモルファスSi層の厚さではレーザ光が容易にアモルファスSi層を透過すること、透過した光がプラスチック基板に吸収され、それにより発生した熱で基板が損傷し結晶性Siデバイスの性能を大きく低下させること、それに対しレーザの発振波長の光に対するプラスチック基板の透過率を30%以上とすることによりアモルファスSi層を透過したレーザ光によるプラスチック基板の損傷を防止し、高性能結晶性Siデバイスが高い生産効率で得られることを発見し、本発明に想到した。

【0007】

プラスチック基板上で高品質の結晶性Siを得るには、非常に短時間のパルスで大エネルギーを出力するレーザにより結晶化するのが好ましい。このような目的に使用するレーザの発振波長は好ましくは450nm以下、より好ましくは310nm以下、さらに好ましくは250nm以下である。しかし、プラスチック基板は通常そのような光に対する透過率が低いか、あるいは透過しても耐熱性が非常に低く使用することができない。本発明者は非晶性ポリオレフィン又はポリエーテルスルホンを含むプラスチック基板を用いることによりレーザ光に対する透過率が30%以上となることを見出した。レーザ光に対する透過率は好ましくは50~100%であり、より好ましくは70~100%、さらに好ましくは80~100%、最も好ましくは90~100%である。

【0008】

本発明の目的は、以下の手段により達成された。

- (1) プラスチック基板上にアモルファスSi層を形成し、前記アモルファスSi層をレーザ照射により結晶化することを特徴とする結晶性Si層形成基板の製造方法において、前記レーザの発振波長の光に対する前記プラスチック基板の透過率が30~100%であることを特徴とする結晶性Si層形成基板の製造方法。
- (2) 前記プラスチック基板の光透過率が50~100%であることを特徴とする (1) に記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。
- (3) 前記アモルファスSi層の厚さが1~2000 nmであることを特徴とする(1)又は(2)に記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。
- (4) 前記レーザの発振波長が140~450 nmであることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。
- (5) 前記レーザ照射が1p秒~1m秒のパルスレーザ照射であることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。
- (6) 前記パルスレーザ照射の1パルスの照射面におけるエネルギーが100~500 mJ/cm²であることを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。
- (7) 前記パルスレーザ照射が80~100%のオーバーラップ照射であることを特徴

とする(1)～(6)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。

(8) 前記レーザ照射が1～1000Hzの周波数で照射されたことを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。

(9) 前記レーザがエキシマレーザであることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。

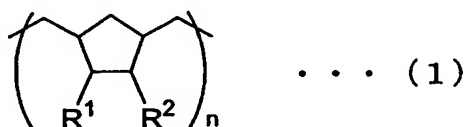
(10) 前記レーザがXeClエキシマレーザであることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。

(11) 前記レーザがKrFエキシマレーザであることを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。

(12) 前記プラスチック基板が非晶性ポリオレフィン又はポリエーテルスルホンを含むことを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。

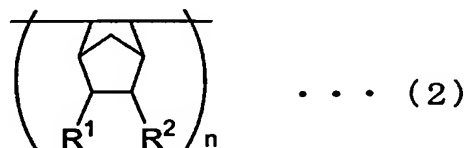
(13) 前記プラスチック基板が、下記一般式(1)：

【化3】



又は下記一般式(2)：

【化4】



(一般式(1)及び一般式(2)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子、非極性基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基又はシリル基を表し、nは1～100000の整数を表し、R¹及びR²は互いに連結して単環又は多環を形成していてもよい。ただし、単環を形成する場合は、非置換の飽和炭化水素5員環を含まない。)で表される多環式重合体を含むことを特

徴とする(1)～(12)のいずれかに記載の結晶性Si層形成基板の製造方法。

(14) (1)～(13)のいずれかに記載の方法で製造した結晶性Si層形成基板。

(15) 前記プラスチック基板の少なくとも片面に厚さ10nm～10 μ mの絶縁薄膜を有することを特徴とする(14)に記載の結晶性Si層形成基板。

(16) (14)または(15)に記載の基板を用いた結晶性Siデバイス。

【0009】

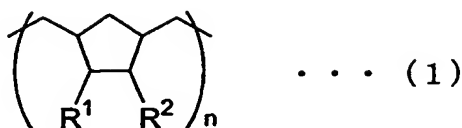
【発明の実施の形態】

[1] 結晶性Si層形成基板

本発明の結晶性Si層形成基板に用いるプラスチック基板は、照射するレーザの発振波長の光に対する透過率が30%以上であれば特に限定されない。好ましい材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリフェニレンスルファイド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ナイロン、ポリイミド、ポリエステル、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミノビスマレインイミド、シリコーン樹脂、ポリトリアジン、耐熱エポキシ樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、酢酸セルロース、セロファン、硝酸セルロース、アセチルセルロース、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グアナミン樹脂、ケトン樹脂、塩素化ポリエチレン、エチレン塩化ビニルコポリマー、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ポリメチルスチレン、ポリパラビニルフェノール、ABS樹脂、ABS/PVCアロイ、SAN樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリルアミン、ポリビニルエーテル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール重合体、石油樹脂、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリアクリルニトリル、ポリビニルブチラール、ノルボルネン樹脂等が挙げられる。中でもポリエーテルスルホン、ノルボルネン樹脂及び非晶性ポリオレフィンがより好ましい。特に下記一般式(1)又は一般式(2)で表される多環式重合体であるのが好ましい。

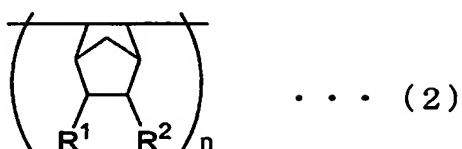
【0010】

【化5】



【0011】

【化6】



【0012】

一般式(1)及び一般式(2)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、非極性基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基又はシリル基を表す。非極性基は炭化水素基（脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等）等が好ましい。 n は1～100000の整数を表す。 R^1 及び R^2 は互いに連結して単環又は多環を形成していてもよい。ただし、単環を形成する場合は、非置換の飽和炭化水素5員環を含まない。

【0013】

本発明の結晶性Si層形成基板に用いるプラスチック基板は、発振波長が140～450 nmのレーザ光に対し30～100%の透過率を有する。レーザ光に対する透過率は好ましくは50～100%、より好ましくは70～100%、さらに好ましくは80～100%、最も好ましくは90～100%である。

【0014】

プラスチック基板の少なくとも片面に厚さ10 nm～10 μ mの絶縁薄膜が形成されているのが好ましい。これによりレーザ照射時にアモルファスSi層で発生した熱がプラスチック基板に伝導するのを遅くすることができる。絶縁薄膜は、より好ましくは100 nm～10 μ m、さらに好ましくは、300 nm～1 μ m、特に好ましく

は100 ~800 nm、最も好ましくは300~600 nmである。プラスチック基板上に形成される絶縁薄膜は特に限定されない。好ましい例としてはSiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃、AlN、Ta₂O₅、TiO₂等の無機薄膜が挙げられる。

【0015】

結晶性Si層形成基板はプラスチック基板に形成されたアモルファスSi層をレーザー照射により結晶化して得られる。アモルファスSi層の厚さは、好ましくは1 nm ~10 μmであり、より好ましくは10~1000 nmであり、さらに好ましくは10~80 nmであり、さらに好ましくは10~50 nmであり、最も好ましくは20~50 nmである。アモルファスSi層の厚さが薄いと結晶性の良いSiが得られるが、厚さが薄いほど基板の透過光が増大し、本発明の結晶性Si層形成基板の効果が増大する。

【0016】

[2] 結晶性Si層形成基板の製造方法

プラスチック基板上にアモルファスSi層を形成する方法は特に限定されない。好ましい例としてはスパッタ法、反応性スパッタ法、電子ビーム蒸着法、熱CVD法、プラズマCVD法、プラズマエンハスメントCVD法、CATCVD法、レーザーCVD法等が挙げられる。

【0017】

形成したアモルファスSi層をレーザーにより結晶化する。レーザーによる結晶化はレーザービームをどのような光学系で投影するかによって結晶性が異なる。Siの結晶性を高めることができればどのような光学系を用いてもよいが、スポットビーム光学系、スポットビーム光学系をガルバノミラーにより走査する光学系、ラインビーム光学系等を好ましく用いることができる。特に短軸を10 μm以下の微細なラインビームに加工したラインビーム光学系によりSiの結晶性を高めるのが好ましい。

【0018】

結晶化のためにNi等の触媒を用いることも好ましい。この場合の触媒はNiに限られず、Au、Pt、Al、Ge、Ga、In、Ti、Pb、Sn、Bi、Zn、Cd、Hg、Cu、Ag、Pd、Co、Rh、Ir、Fe、Ru、Mn、Re、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Zr、Hf、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr等も好ましく用いることができる。また

結晶化時に所望の場所だけマスクを設置したり、局所的な結晶化法を用いるのも好ましい。

【0019】

レーザ照射においては、レーザの発振波長が140～450 nmであるのが好ましい。レーザの発振周波数が短波長であれば、アモルファスSiの吸収係数が大きくなり基板まで到達するレーザ光が低下するからである。レーザの発振波長はより好ましくは140～400 nmであり、さらに好ましくは140～310 nmであり、特に好ましくは140～250 nmである。

【0020】

短時間にエネルギーを集中した方が基板損傷が少ないため、レーザ照射は1p秒～1m秒のパルスレーザ照射で行うのが好ましい。パルスレーザ照射はより好ましくは1n秒～1μ秒であり、さらに好ましくは1n秒～100 n秒であり、特に好ましくは5n秒～30 n秒である。また、1パルスの照射面におけるエネルギー密度が100～500 mJ/cm²であるのが好ましく、200～400 mJ/cm²であるのがより好ましい。また、レーザ照射はレーザビームを基板上に走査することにより大面積を照射するのが好ましい。本明細書では1パルス照射した後にもう1パルス照射する場合、1パルスの照射面積に対し走査する距離によって重ねて照射される面積の割合をオーバーラップという。このオーバーラップは好ましくは80%以上であり、より好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上であり、特に好ましくは99%以上である。また、レーザ照射はパルス照射の周波数を1Hz以上とするのが好ましい。パルス周波数を上げることにより生産効率が大きく向上するが、通常の基板では損傷が起きる。本発明の結晶性Si層形成基板ではこのような損傷を効果的に防止することができる。レーザ照射のパルス周波数は、より好ましくは10Hz以上、さらに好ましくは50Hz以上、さらに好ましくは100Hz以上、さらに好ましくは300Hz以上、最も好ましくは1kHz以上である。周波数は高い程好ましいが上限は通常約100MHzである。

【0021】

レーザの種類は特に限定されず、エキシマレーザ、フラッシュランプ励起のYAGレーザ、LD励起のYAGレーザ、大出力LDレーザ、CO₂レーザ、チタンサファイヤ

ーフェムト秒レーザ等を好ましく用いることができる。中でも特にエキシマレーザ、大出力YAGレーザ及びその高調波が好ましい。最近急速に発達しているレーザダイオード、フェムト秒大出力YAGレーザ等も好ましく用いることができる。

【0022】

エキシマレーザは、エキシマを形成する種類によりいくつかのものが存在する。エキシマレーザの好ましい例としてはArF、KrF、XeF、ArCl、KrCl、XeCl、KrBr、XeBr、Xe₂、Kr₂、Ar₂、ArO、KrO、XeO、Kr₂F、Xe₂Cl、HgCl、HgBr、HgI等が挙げられる。中でもより好ましくはXeCl及びKrFであり、特に好ましくはKrFである。

【0023】

基板上に形成した結晶性Si層に所望のパターニングを行う。パターニングの方法は特に限定されないが、通常のアライナーやステッパーを用いたリソグラフィシステムで行うのが好ましい。リソグラフィシステムは、通常の紫外線露光のリソグラフィシステムに加え、電子ビームリソグラフィ、EUVリソグラフィ、X線リソグラフィ等も好ましく用いることができる。また、リソグラフィ以外に印刷法、転写法等を用いるのも好ましい。この結晶性Si層のパターニングは、上記のように結晶性Si層に対して行う方法に限られず、まずアモルファスSi層に所望のパターニングを行い、その後レーザアニーリング等により結晶性Si層に変化させる方法も好ましい。

【0024】

Siのパターンを得るためのエッチングはドライエッチングが好ましい。ドライエッチングは特に限定されず、CF₄、SF₆、NF₃、CBrF₃、CCl₄、SiCl₄、PCl₃、BCl₃、Cl₂、HCl等を好ましく用いることができる。中でも特にCF₄ガスによるドライエッチングが好ましい。もちろンドライエッチングだけでなく、ウェットエッチングを用いてもよい。その際に用いるエッチャントとしては硝酸、フッ酸、塩酸、酢酸、リン酸、硫酸、これらの混酸等が挙げられる。Siのエッチャントとして作用すれば、これらをどのような組み合わせ又は混合比で調液してもよいが、特に氷酢酸、硝酸及びフッ酸による混酸、又は硝酸及びフッ酸による混酸が好ましい。Siを溶解するエッチャントはアルカリ性溶液でもよい。アルカリエッチャン

トは特に限定されず、KOH、NaOH、 Ca(OH)_2 等を好ましく用いることができる。エッチングの際にはエッチャントに適したレジストを選択するのが好ましい。

【0025】

結晶性Siにドーパントを添加してもよい。好ましいドーパントとしては、P、B、As、Sb、Ga、In、N、Bi、Ti、Al等が挙げられるが、抵抗率の調整以外の理由で他の元素をドーピング（添加）してもよい。他の元素としては、H、O、C、Ge、Au、Pt、Al、Ge、Ga、In、Ti、Pb、Sn、Bi、Zn、Cd、Hg、Cu、Ag、Pd、Co、Rh、Ir、Fe、Ru、Mn、Re、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Zr、Hf、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr等が挙げられる。

【0026】

結晶性Siに対する上記ドーパントの添加量は特に限定されない。好ましくは $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ であり、より好ましくは $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{21} \text{ atom/cm}^3$ である。ドーピング方法は、イオン注入装置を用いる方法が制御が精密であるため特に好ましいが、固相拡散法、液相拡散法、気相拡散法等のドーピング方法を用いるのも好ましい。ドーパントのドライビング方式も特に限定されないが、レーザ照射によるドライビングが特に好ましい。もちろん熱を加えることによるドライビングも好ましい。

【0027】

[3] 結晶性Siデバイス

本発明の結晶性Siデバイスは、上記結晶性Si層形成基板を適用できるものであれば特に限定されない。例えば、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、コンデンサー、抵抗素子等であってよい。ダイオードは特に限定されず、ダブルベースダイオード、ガンダイオード、インパットダイオード、エサキダイオード等であってよい。サイリスタは、好ましくは逆阻止2端子形pnpnスイッチ、逆阻止3端子サイリスタ、ゲートターンオフ形GTO、逆導通2端子形サイリスタ、逆導通3端子形RCT、双方向2端子形SSS、双方向3端子形TRIAC、光感逆阻止2端子形LAS、光感逆阻止3端子形LASCR等である。トランジスタは、バイポーラトランジスタやFETが好ましく、FETの中でもMOSFETがより好ましい。通常のMOSFETに加えて、不揮発性のMOSFETメモリであるフローティングゲート型不揮発性MOSFETメモ

り、強誘電性MOSFETメモリ、接合形FET、ショットキーゲートFET、静電誘導形トランジスタ等も好ましい。また、光機能素子も好ましく、好ましい例としては、フォトダイオード、アバランシェフォトダイオード、フォトリソトランジスタ等が挙げられる。

【0028】

本発明の結晶性Siデバイスは、上記の基本素子を用いた順序回路や組み合わせ回路の基本論理ゲートを含んでいてもよい。基本論理ゲートとしては、NOTゲート、ANDゲート、ORゲート、NANDゲート、NORゲート等が挙げられる。これらの基本論理ゲートを用いた論理回路が構築されているのも好ましい。論理回路の中でも特に順序回路や組み合わせ回路を含むのが好ましい。組み合わせ回路の形式としては、AND-OR形式、OR-AND形式、NAND形式、NOR形式、AND-exclusiveOR形式、ROM形式、PLA形式等が挙げられる。また、これらの形式を用いた加算回路が形成されているのも好ましい。加算回路としては、2進加算回路、10進加算回路、補数器、減算回路、キャリールックアヘッド高速加算回路、キャリースキップ高速加算回路、キャリーディテクション高速加算回路、キャリーセーブ高速加算回路、コンディショナル加算回路等が挙げられる。本発明の結晶性Siデバイスは、並列式コンパレータ、直列式コンパレータ等のコンパレータ、エンコーダ、デコーダ、符号変換回路、マルチプレクサ等であってもよい。

【0029】

順序回路は、同期式でも非同期式でもよいが、同期式がより好ましい。順序回路は特に限定されないが、特にフリップフロップによる形式が好ましい。トリガ方式はエッジトリガ方式でもマスタースレーブ方式でもよい。フリップフロップの好ましい例としては、JK形フリップフロップ、SR形フリップフロップ、T形フリップフロップ、D形フリップフロップ等が挙げられる。

【0030】

本発明の結晶性Siデバイスは、上記の素子により構成されたデバイスであってもよい。このようなデバイスの好ましい例としてはカウンタが挙げられる。具体的には2進カウンタ、2n進カウンタ、10進カウンタ、10n進カウンタ、リングカウンタ等である。またスタティックRAMやダイナミックRAM、マスクROM、PROM、E

PROM、EEPROM、強誘電性メモリ、連想メモリ等のメモリ回路を用いるのも好ましい。これらは、主としてランダムアクセスメモリとして作製されるが、CCDメモリ等のシリアルメモリも用いることができる。また、高利得増幅回路や出力回路、バイアス回路、レベルシフト回路、負帰還増幅回路、演算増幅回路等も好ましく用いることができる。特に演算増幅回路の中でも差動増幅回路は別名オペアンプと呼ばれ、種々の線形機能回路や非線形回路を構築することができるため好ましい。オペアンプの好ましい例としては、逆相又は正相定数倍増幅回路、加減算回路、微積分回路、負性インピーダンス変換器、一般化インピーダンス変換器等が挙げられる。

【0031】

[4] 結晶性Siデバイスの製造方法

本発明の結晶性Siデバイスの製造方法として、特に好ましいセルフアライメント方式のトップゲート型の薄膜トランジスタを例にその好ましい態様を説明する。もちろん、本発明はこの例に限定されるものではなく、ノンアライメント方式のトップゲート型薄膜トランジスタ、ボトムゲート型の薄膜トランジスタ、上述の様々な結晶性Siデバイスに対しても適用できることは言うまでもない。

【0032】

セルフアライメント方式のトップゲート型薄膜トランジスタを作製する場合、最初にプラスチック基板上にアモルファスSi層を製膜するが、予めプラスチック基板上にSiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃等の無機絶縁薄膜、又はポリイミド等の有機絶縁薄膜を形成しておくのも好ましい。プラスチック基板又はその上に形成された絶縁膜上に、例えばスパッタ法、反応性スパッタ法、電子ビーム蒸着法、熱CVD法、プラズマCVD法、プラズマエンハスメントCVD法、CATCVD法、レーザCVD法等を用いてアモルファスSi層を製膜する。その際に水素を供給しながら製膜するのも好ましい。水素は、特にアモルファスSiのダングリングボンドを終端するという点で好ましいが、不適切な量を混入すると後のレーザ照射時にガスとして膜中から放出され膜破壊等の問題を引き起こすことが多い。従って、不適切な量を取りこまれてしまう製膜条件の場合は、製膜後加熱してアモルファスSi中の不要水素を取り除くことが好ましい。水素とともに水素以外の不要なガスを取り除くことも

好ましい。また製膜時に基板を予め加熱しておくことも好ましい。

【0033】

閾値電圧を調整するため、アモルファスSiにp型又はn型のドーパントを少量添加するのも好ましい。ドーパントは製膜時に添加してもよいし、製膜後にイオン注入装置を用いてイオン注入してもよい。ドーパントの種類は特に限定されないが、p型のドーパントの場合特に好ましくはBであり、n型のドーパントの場合P又はAsである。ドーパ量は好ましくは $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{20}$ atom/cm³、より好ましくは $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{18}$ atom/cm³、さらに好ましくは $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$ atom/cm³である。

【0034】

レーザ照射を行う場合、薄膜トランジスタの構造はソースドレイン方向に電子又はホールのトラップがないことが好ましい。そのためソースドレイン方向にレーザのラインビーム方向が一致するように照射したり、ソースドレイン方向に結晶が成長するように照射するのが好ましい。レーザによりアモルファスSi層を結晶化した後、得られた結晶性Si層のパターニングを行う。このときに行うパターニングの方法はドライエッチングでもウェットエッチングでもよい。特に10 μ m以下のチャネル幅を得る場合にはドライエッチング法が好ましい。結晶性Si層をパターニングした後、その上にゲート酸化膜及びゲート電極を製膜する。このゲート酸化膜と結晶性Si層との界面の状態は薄膜トランジスタの性能を大きく左右するため、結晶性Si層の表面をRCA洗浄等によりよく洗浄し、水蒸気高圧処理、水素アニーリング、酸素アニーリング、水素プラズマ処理、酸素プラズマ処理等の表面処理を行うのが特に好ましい。表面処理後、結晶性Si層上にゲート酸化膜を製膜する。ゲート酸化膜は特に限定されないが、SiO₂、Si₃N₄、TaO₃、HfO₂等からなる膜、又はこれらを任意に組み合わせてなる積層構造体が好ましい。ゲート酸化膜の厚さはリーク電流が流れない範囲で薄い方が好ましい。好ましくは10 nm～200 nmであり、より好ましくは30 nm～150 nmであり、さらに好ましくは50 nm～100 nmである。

【0035】

形成したゲート酸化膜の上にゲート電極を形成する。ゲート電極の材料はAl、

Mo、Ta、W、多結晶Si等が好ましい。中でもAl、Mo、Ta及びWは、後でソースドレイン領域のドーパントをレーザ照射によりドライビングするのが容易となるためより好ましい。特にAlは抵抗が非常に低いため好ましい。これらの材料からなる膜の積層構造体も好ましい。ゲート電極の厚さは好ましくは $0.2\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.4\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ である。ゲート電極を形成した後、ゲート酸化膜及びゲート電極のパターニングを行う。パターニングはゲート幅が $10\mu\text{m}$ 以下のときはドライエッチングを用いるのが特に好ましい。ドライエッチングの場合、 $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ 、 CHF_3 、 C_2F_6 等を好ましく用いることができる。もちろんウェットエッチングも好ましく用いることができる。ウェットエッチングの場合、用いる材料及び目的により適切なエッチャントを選択するのが好ましい。 SiO_2 からなるゲート酸化膜の場合、硝酸とフッ酸による混酸や酢酸、硝酸及びフッ酸による混酸を用いるのが好ましく、フッ酸とフッ化ナトリウムの混合物からなるバッファ度フッ酸を用いるのが特に好ましい。 Si_3N_4 からなるゲート酸化膜の場合、硝酸、フッ酸、塩酸、酢酸、リン酸及び硫酸から選ばれた2種以上の組み合わせで、その比率を適宜調整した混酸を用いるのが好ましく、熱濃リン酸を用いるのが特に好ましい。

【0036】

ゲート電極又はゲート酸化膜をパターニングした後、ソースドレイン領域にドーパントを添加する。その場合薄膜トランジスタはLDD構造又はオフセット構造を有するのが特に好ましい。これらの構造を有しない場合、ゲート電極又はゲート酸化膜をパターニングした後、n型の薄膜トランジスタではP又はAsを、p型の薄膜トランジスタではBをそれぞれソースドレイン部にドーピングする。ドーピング濃度は $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ が好ましい。もちろん、ドーパントとして他のドーパントを用いることもできる。ドーパントの添加方法は、イオン注入装置を用いてドーパントを注入した後、レーザ照射によりドーパントをドライビングする方法が特に好ましいが、ドーパントを注入した後炉中で加熱する方法、ソースドレイン表面に固体ソースを配置しておき、レーザ照射により結晶性Siを溶融する方法、ドーピングガスを充填したチャンバ内でレーザ照射し、結晶性Siを溶融させてドーピングする方法等も好ましい。ドーパントをドライビングした後、ゲート

電極を陽極酸化法によりゲート電極を保護するのも好ましい。LDD構造又はオフセット構造を有しない場合は、ドーピング処理後層間絶縁膜を配置する。

【0037】

LDD構造を有する場合、ドレインとチャネルの間にドーパント濃度の低い部分を配置する必要がある。ドーパント濃度の低い部分を配置する代わりに結晶性の低いアモルファス部分を配置してもよい。オフセット構造を有する場合、ドレイン部のドーパント濃度の高い部分がゲート電極と重ならない構造とする必要がある。それらの配置方法は特に限定されない。例えば、回転斜め注入や、サイドウォールを作製することを利用してLDD構造又はオフセット構造を形成することができる。またゲート電極の側壁を酸化することによりこれらの構造を形成してもよい。

【0038】

薄膜トランジスタはシリサイド（シリコンシリサイド）構造を有するのが好ましい。シリサイドは通常シリコン表面に金属を堆積させ、これを熱処理して化合物化することにより得られる。最も好ましいシリサイドは、チタン、コバルト、ニッケル等の金属とのシリサイドであるが、他の金属とのシリサイドでもよい。シリサイド化に用いる金属の上記以外の好ましい例としては、Au、Pt、Al、Ge、Ga、In、Ti、Pb、Sn、Bi、Zn、Cd、Hg、Cu、Ag、Pd、Co、Rh、Ir、Fe、Ru、Mn、Re、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Zr、Hf、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr等が挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0039】

ゲート電極の上に層間絶縁膜を形成する。層間絶縁膜の材料は特に限定されないが、特にSiO₂、Si₃N₄、ポリイミド等を用いるのが好ましい。層間絶縁膜の厚さは好ましくは0.1μm～10μm、より好ましくは、0.2μm～5μm、さらに好ましくは0.4μm～1μmである。層間絶縁膜を形成した後、ゲート電極及びソース又はドレイン領域に相当する部分にコンタクトホールをパターンニングする。コンタクトホールは薄膜トランジスタの微細化に伴い小さくするのが好ましいが、小さくするに伴いコンタクトホールでの接触抵抗が増大する。また、コンタク

トホールは故障が多い箇所であるため、薄膜トランジスタのチャネル部分に比べて少し大きくすることも好ましい。コンタクトホールのパターニングはドライエッチングを用いるのが好ましい。コンタクトホールを形成した後、第1の配線を行う。第1の配線は通常の配線に限られず、キャパシタ電極等の素子の電極を作製することを含んでいてもよい。第1の配線における電極材料は特に限定されない。好ましい電極材料としては、Cr、Al、Cu、Au、W、Mo、Ta、Ni、Au、Ag、Pt等が挙げられ、特にAl及びCrが好ましい。これらの金属を任意に組み合わせた合金も好ましい。特に、AlにTiが数%混入された合金、AlにSiが数%混入された合金、AlにCuが0.1%以上混入された合金等が好ましい。電極はドライエッチングにより形成するのが好ましく、ドライエッチングは CCl_4 、 $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ 等を用いるのが好ましい。第1の配線を行った後に層間絶縁膜を配置し、さらに第2の配線を行ってもよい。また、これらの操作を繰り返し、多層配線を行ってもよい。

【0040】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0041】

比較例 1

(1) 結晶性Si層形成基板の作製

ポリエーテルスルホンAからなる厚さ $200\mu\text{m}$ のPESフィルム (FS1500、住友ベークライト (株) 製) の透過スペクトルを図1に示す。このPESフィルム上に、スパッタ製膜装置を用いRF400Wで厚さ $0.5\mu\text{m}$ の SiO_2 層を形成した。次にノンドーブ多結晶Siを用いRF200Wで表1に示す厚さのアモルファスSi層を形成した。このアモルファスSi層に、XeClエキシマレーザ ($370\text{ mJ}/\text{cm}^2$) 又はKrFエキシマレーザ ($280\text{ mJ}/\text{cm}^2$) を用い、表1に示すオーバーラップ及びレーザ周波数でレーザ光を照射し、結晶化して多結晶Si層を有する結晶性Si層形成基板を作製した。

【0042】

【表1】

試料No.	アモルファスSi層の厚さ (nm)	レーザーの種類	オーバーラップ率 (%)	レーザー周波数 (Hz)	キャリア移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
1	150	XeCl	80	200	基板損傷
2	50	XeCl	80	200	基板損傷
3	80	XeCl	80	200	基板損傷
4	150	XeCl	80	200	基板損傷
5	150	XeCl	80	100	基板損傷
6	150	XeCl	80	50	基板損傷
7	150	XeCl	80	20	22
8	150	XeCl	80	10	20
9	80	XeCl	80	20	基板損傷
10	80	XeCl	80	10	30
11	150	XeCl	90	20	基板損傷
12	150	XeCl	90	10	基板損傷
13	150	XeCl	90	5	34
14	80	XeCl	90	5	基板損傷
15	150	XeCl	95	5	基板損傷
16	150	XeCl	95	1	49
17	80	XeCl	95	1	57
18	50	XeCl	95	1	81
19	30	XeCl	95	1	基板損傷
20	150	XeCl	99	1	基板損傷
21	150	XeCl	99	0.1	63
22	80	XeCl	99	0.1	85
23	50	XeCl	99	0.1	110
24	30	XeCl	99	0.1	149
25	150	KrF	99	0.1	83
26	80	KrF	99	0.1	98
27	50	KrF	99	0.1	132
28	30	KrF	99	0.1	168
29	150	KrF	99	200	基板損傷
30	80	KrF	99	200	基板損傷
31	50	KrF	99	200	基板損傷
32	30	KrF	99	200	基板損傷

【0043】

(2) 薄膜トランジスタの作製

得られた結晶性Si層形成基板の多結晶Si層を、レジストOFPR800及びエッチング液1（硝酸：フッ酸＝50：1（質量比））を用い、図2に示す形状にパターニングした。この上に厚さ $0.1\mu\text{m}$ の SiO_2 層をRF400Wでスパッタ製膜し、さらに厚さ $0.5\mu\text{m}$ のAl-Si層をDC400Wでスパッタ製膜した。得られたゲート酸化膜（ SiO_2 層）及びゲート電極（Al-Si層）を、レジストOFPR800及びエッチング液2（フッ酸：水＝1：80（質量比））を用い、図3に示す形状にパターニングした。パターニングしたゲート酸化膜及びゲート電極にイオン注入装置を用い、加速電圧20keV、ドーズ量 $1\times 10^{14}\text{ atom}/\text{cm}^3$ でリンを注入した。次いで、再度XeClエキシマレーザー（ $370\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）又はKrFエキシマレーザー（ $280\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）により照射し、

ドーパントのドライビングを行った。

【0044】

(3) 評価

得られた薄膜トランジスタの上に厚さ $0.5\mu\text{m}$ の SiO_2 層をスパッタ製膜し、図4に示すようにコンタクトホール（実線部分）を開け、図5に示すようにAl電極パッドを設置した。このAl電極パッドに、NPS製ピコプローブMODEL7A-3ftにプローブチップT-7-175を取り付けたものを接触させ、電源としてケースレイ2400ソースメーター用い、薄膜トランジスタの電気的特性を測定した。ゲート電圧に対するソースドレイン電流特性から閾値電圧を求め、その閾値電圧とソースドレイン電圧に対するソースドレイン電流特性から多結晶Siのキャリア移動度を求めた。結果を表1に示す。なお、基板が完全に損傷したものは、「基板損傷」と表記した。

【0045】

表1の試料1～4から明らかなように、PES基板を用い、レーザ周波数200Hz及びオーバーラップ80%で厚さ30～150nmのアモルファスSi層を結晶化しようとするとき基板損傷が起こる。また、試料5及び6よりアモルファスSi層の厚さ150 nmでレーザ周波数を50Hzまで下げても基板は損傷を受けるが、試料7及び8よりアモルファスSi層の厚さ150 nmでレーザ周波数を20Hz以下に下げると基板は損傷を受けないことがわかる。また、試料10よりレーザ周波数を10Hzまで下げるとアモルファスSi層の厚さが80 nmでも損傷を受けないことがわかる。キャリア移動度は、オーバーラップ及びレーザ周波数が同じであっても試料7及び8より試料10の方が大きい。すなわち、アモルファスSi層の厚さが薄い方が薄膜トランジスタとしての性能が高いことがわかる。この傾向はレーザ周波数を極端に下げた試料21～28においても同様である。

【0046】

このことは、高性能Siデバイスを作製しようとして薄いアモルファスSi層を用いると基板損傷が起こりやすくなり、それを回避するためにレーザ周波数を大きく下げなければならないことを意味する。例えば、レーザ周波数を0.1Hzまで下げると通常の300Hzに比べ生産効率が1/3000に低下し、生産コストに見合わな

い結果となる。

【0047】

試料8、12及び13、15及び16、20及び21とオーバーラップを大きくするに伴い TFTは高性能化するが、レーザ周波数を下げても基板損傷を起こしやすくなることがわかる。

【0048】

試料21～28よりエキシマレーザは、KrFエキシマレーザを用いる方がXeClエキシマレーザを用いる場合よりキャリア移動度が大きく、従って得られる薄膜トランジスタの性能が高いことがわかる。

【0049】

実施例 1～5

PESフィルム（FS1500、住友ベークライト（株）製）を図6～図10に示す透過スペクトルを有するPESフィルム及び非晶性ポリオレフィンフィルムに代え、表2に示す条件で結晶性Si層形成基板を作製した以外、比較例1と同様にして薄膜トランジスタを作製した（実施例1：非晶性ポリオレフィンA、実施例2：ポリエーテルスルホンB、実施例3：非晶性ポリオレフィンB、実施例4：ポリエーテルスルホンC、実施例5：非晶性ポリオレフィンC）。比較例1と同様にして薄膜トランジスタを評価した結果を表2に示す。

【0050】

【表2】

例No.	試料No.	アモルファスSi層の厚さ (nm)	レーザーの種類	オーバーラップ率 (%)	レーザー周波数 (Hz)	キャリア移動度 (cm ² /V・s)
比較例1	1	150	XeCl	80	200	基板損傷
	2	50	XeCl	80	200	基板損傷
	3	80	XeCl	80	200	基板損傷
	4	150	XeCl	80	200	基板損傷
	29	150	KrF	99	200	基板損傷
	30	80	KrF	99	200	基板損傷
	31	50	KrF	99	200	基板損傷
	32	30	KrF	99	200	基板損傷
実施例1	1	150	XeCl	85	200	32
	2	80	XeCl	85	200	58
	3	50	XeCl	85	200	99
	4	30	XeCl	85	200	112
	5	150	XeCl	90	200	基板損傷
	6	150	KrF	85	200	35
	7	80	KrF	85	200	61
	8	50	KrF	85	200	102
	9	30	KrF	85	200	139
	10	150	KrF	90	200	基板損傷
実施例2	1	150	XeCl	80	200	24
	2	80	XeCl	80	200	46
	3	50	XeCl	80	200	79
	4	30	XeCl	80	200	99
	5	150	XeCl	85	200	基板損傷
	6	150	KrF	80	200	35
	7	80	KrF	80	200	基板損傷
	8	50	KrF	80	200	基板損傷
	9	30	KrF	80	200	基板損傷
	10	150	KrF	99	200	基板損傷
実施例3	1	150	XeCl	95	200	47
	2	80	XeCl	95	200	71
	3	50	XeCl	95	200	109
	4	30	XeCl	95	200	138
	5	150	XeCl	99	200	基板損傷
	6	150	KrF	95	200	68
	7	80	KrF	95	200	76
	8	50	KrF	95	200	118
	9	30	KrF	95	200	152
	10	150	KrF	99	200	基板損傷
実施例4	1	150	XeCl	90	200	100
	2	80	XeCl	90	200	120
	3	50	XeCl	90	200	140
	4	30	XeCl	90	200	150
	5	150	XeCl	95	200	基板損傷
	6	150	KrF	80	200	34
	7	80	KrF	80	200	42
	8	50	KrF	80	200	基板損傷
実施例5	1	150	XeCl	99	200	59
	2	80	XeCl	99	200	89
	3	50	XeCl	99	200	113
	4	30	XeCl	99	200	146
	5	150	KrF	99	200	85
	6	80	KrF	99	200	99
	7	50	KrF	99	200	136
	8	30	KrF	99	200	174

【0051】

実施例1～5で用いたポリエーテルスルホン及び非晶性ポリオレフィンの透過スペクトルは、308 nmにおける透過率が比較例1で用いたポリエーテルスルホンAに

比が高い（図1、図6～図10）。特に実施例4の基板（ポリエーテルスルホンC）は特に308 nmにおける透過率が高い。

【0052】

表2から明らかなように、同じPES基板でも比較例1ではオーバーラップ80%、レーザ周波数200Hzですべての基板が損傷するにもかかわらず、実施例2では同じ条件でも基板が損傷しない。また実施例4ではオーバーラップ90%でも基板が損傷せず、高いキャリア移動度が得られることがわかる。これらから本発明の結晶性Si層形成基板を用いることにより、生産効率を低下させることなく性能の高い結晶性Siデバイスを得ることができる。

【0053】

比較例1と実施例1、実施例2と実施例3、及び実施例4と実施例5の各ポリエーテルスルホンと非晶性ポリオレフィンを比べると、非晶性ポリオレフィン基板の方がポリエーテルスルホン基板に比べ基板損傷が起こりにくいことがわかる。特にKrFエキシマレーザによる基板損傷が少ない。KrFエキシマレーザの方がXeClエキシマレーザよりも優れた結晶性Siデバイスが得られるため、実施例5に用いた非晶性ポリオレフィンCは、評価したすべての条件で基板損傷のない非常に優れた特性を有することがわかる。

【0054】

【発明の効果】

上記の通り、本発明の結晶性Si層形成基板の製造方法は、レーザ発振波長の光に対し透過率が30～100%のプラスチック基板を用いるので、高性能の結晶性Siデバイスを高い生産効率で作製することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 比較例1で用いたポリエーテルスルホンAからなる基板の透過スペクトルである。

【図2】 多結晶Si層のパターンを示す概略図である。

【図3】 多結晶Si層の上に形成したゲート酸化膜及びゲート電極のパターンを示す概略図である。

【図4】 ゲート電極上に形成したSiO₂層に設けたコンタクトホールのパター

ンを示す概略図である。

【図5】 薄膜トランジスタの上にAl電極パッドを設けた状態を示す概略図である。

【図6】 実施例1で用いた非晶性ポリオレフィンAからなる基板の透過スペクトルである。

【図7】 実施例2で用いたポリエーテルスルホンBからなる基板の透過スペクトルである。

【図8】 実施例3で用いた非晶性ポリオレフィンBからなる基板の透過スペクトルである。

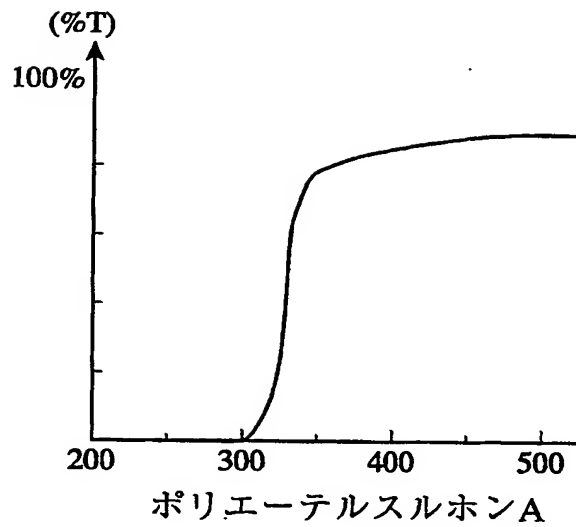
【図9】 実施例4で用いたポリエーテルスルホンCからなる基板の透過スペクトルである。

【図10】 実施例5で用いた非晶性ポリオレフィンCからなる基板の透過スペクトルである。

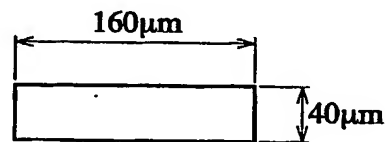
【書類名】

図面

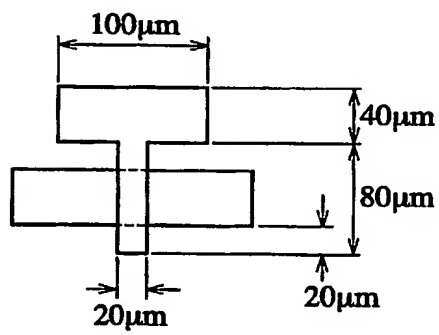
【図 1】



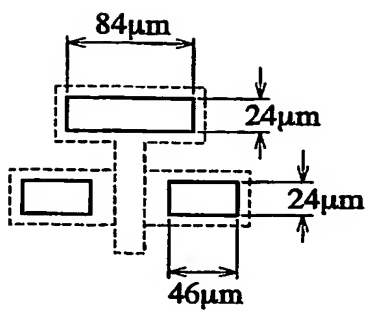
【図 2】



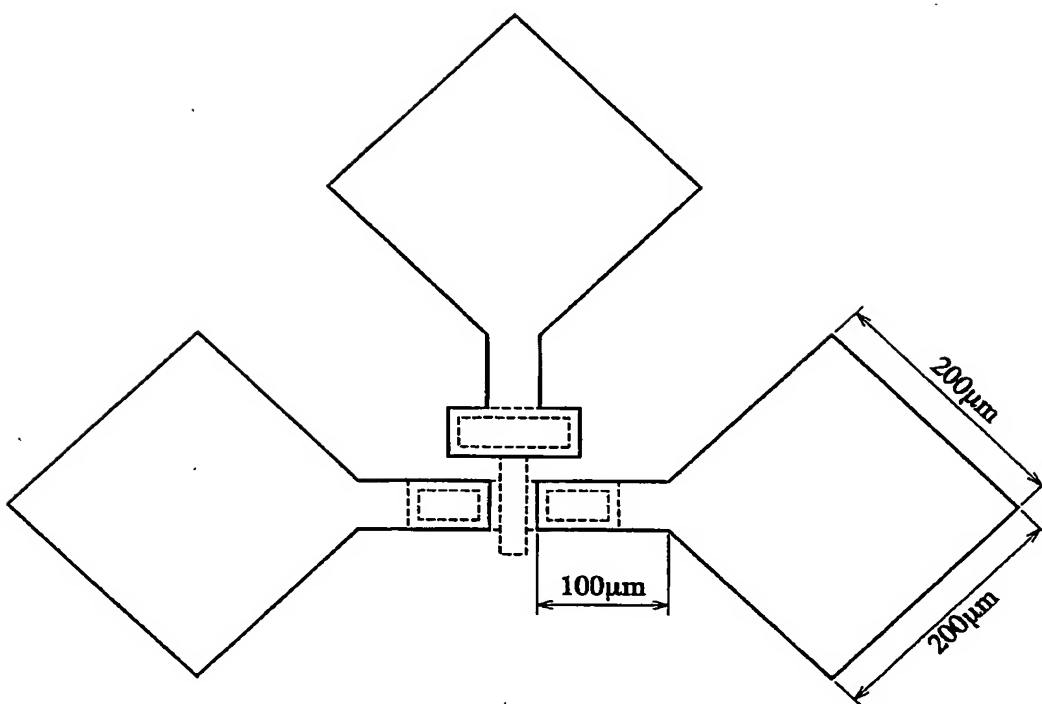
【図 3】



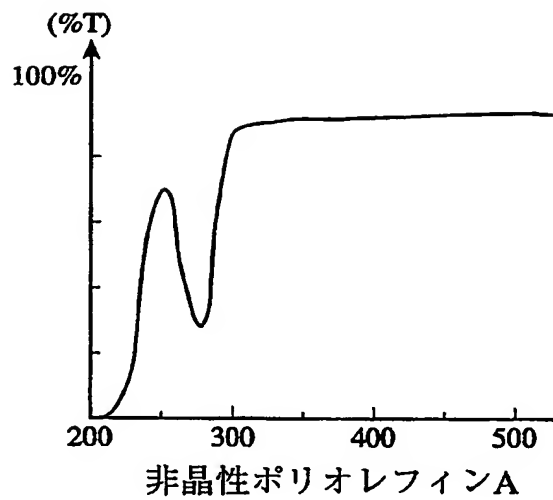
【図 4】



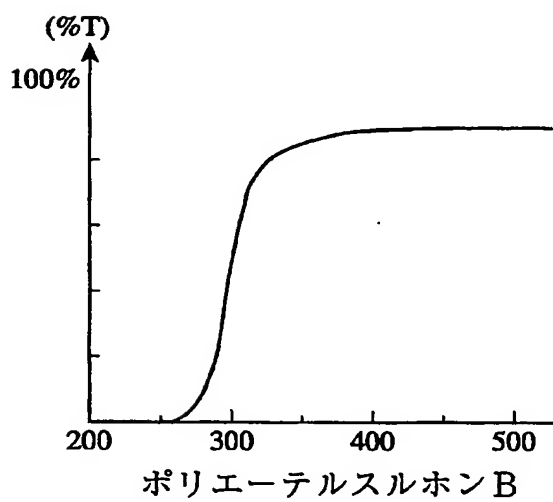
【図 5】



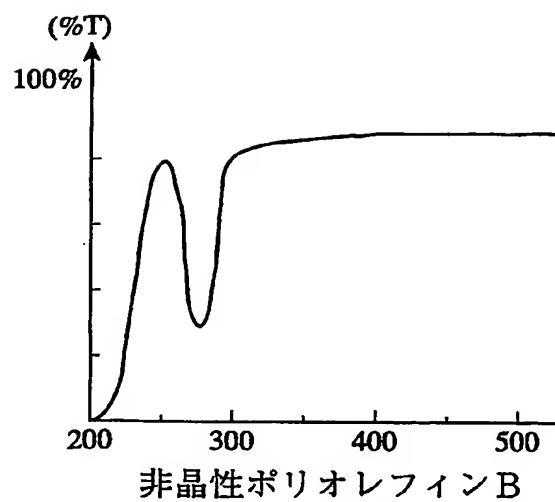
【図 6】



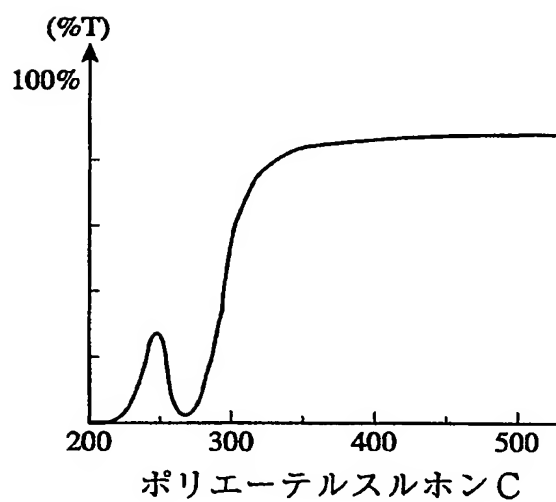
【図 7】



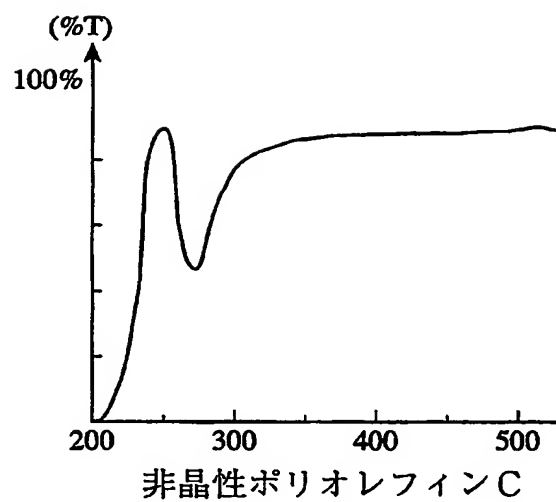
【図 8】



【図 9】



【図 10】



非晶性ポリオレフィンC

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生産効率が高く、かつ高性能の結晶性Si形成プラスチック基板を提供する。

【解決手段】 プラスチック基板上にアモルファスSi層を形成し、前記アモルファスSi層レーザ照射により結晶化して得られる本発明の結晶性Si層形成基板の製造方法において、前記レーザの発振波長の光に対する前記プラスチック基板の透過率が30～100%であることを特徴とする方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 2 4 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社